

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію РОЩИНОЇ Катерини Володимирівни «Міцелярні ефекти в кінетиці реакцій нуклеофільного приєднання до карбонієвих іонів трифенілметанових барвників», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Розглянувши дисертацію, автореферат і публікації за темою дисертації, рецензент дійшов таких висновків.

**Актуальність дисертаційної теми та її зв'язок з державними програмами.** Дисертаційна робота К. В. Рощиної є складовою частиною науково-дослідних робіт, які проводяться на кафедрі фізичної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна у рамках держбюджетної теми: «Фізико-хімічні процеси у рідкофазних середовищах різних типів, що містять нанорозмірні частинки та супрамолекулярні ансамблі», № держреєстрації 0112U008338.

Однією з задач сучасної фізичної хімії є вивчення впливу природи середовища на хімічні процеси. Здебільш для цього використовують неводні та змішані водно-органічні розчинники, добавки солей, різноманітних каталізаторів тощо. В останні роки, з появою і розповсюдженням нано-хімічних уявлень, помітно зріс інтерес до середовищ, де «втрачається гомогенність», тобто колоїдних або «організованих систем». Основні способи упорядкування в яких є утворення міцелярних розчинів колоїдних ПАР та мікроемульсій. Відомо, що це суттєво впливає на розчинність реагентів, швидкість та рівновагу реакцій, які використовуються у прикладній хімії, органічному синтезі, розглядається як моделі біохімічної трансформації та ін. Тому важливо поглиблення знань про місто та вміст організованих середовищ в ареалі фізичної хімії, особливо в частині кінетики і механізму реакцій. В подібних роботах завжди виникає проблема фіксації сполук при зміні мікро оточення («псевдо фази»), тобто вибору відповідних реакційно спроможних «зондів-реагентів». В якості останніх доволі часто використовують саме кислотно-основні індикатори, зокрема, трифенілметанові барвники.

Виходячи з цього, дисертаційну роботу Рощиної К. В., присвячену вивченню закономірностей впливу міцелл ПАР різного типу на швидкість реакції нуклеофільного приєднання гідроксид іону до ряду трифенілметанових барвників (як катіонного так і аніонного типу), є підстави вважати **актуальною**.

**Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків, сформульованих у дисертації.** Експериментальні результати отримані за допомогою

сучасних фізико-хімічних методів дослідження : оптична спектрофотометрія, ІЧ-, ЯМР<sup>1</sup>H та <sup>13</sup>C- спектроскопія, електроспрей мас-спектрометрія, рентгеноструктурний аналіз. Достовірність результатів сумнівів не викликає. Висновки дисертаційної роботи засновані на детальному співставленні власних експериментальних даних з відомими літературними аналогами. Матеріал дисертаційної роботи викладений зрозуміло, логічно та послідовно,

#### **Наукова новизна:**

Реакція трифенілметанових барвників з гідроксид-іоном була однією з перших, швидкість яких вивчена у присутності міцелярних ПАР, але систематичних даних щодо кінетики цих взаємодій при варіюванні структури барвника та типу ПАР у літературі недостатньо. В даній роботі систематично досліджено вплив міцелярних ПАР різного типу на швидкість реакції приєднання іону гідроксиду до катіонних (кристалічний фіолетовий, малахітовий зелений, бриліантовий зелений, фуксин основний) та аніонних (бромфеноловий синій, фенолфталеїн, фуксин кислий, 3,3',5,5'-тетранітрофенолсульфоталеїн) індикаторних барвників трифенілметанового ряду.

На сьогодні, міцелярні ефекти у розчинах описуються за допомогою кількох відомих кінетичних моделей, які мають певні обмеження і в конкретних випадках потребують відповідної верифікації. В дисертаційній роботі застосована модель міцелярного каталізу Пішкевича, та показано, що значення параметрів рівняння мають великі похибки і не узгоджуються з їх фізичним змістом. Пояснення цього автор шукає в залежності константи швидкості від розподілу барвника між міцелярною та водною фазами та іонному обміні аніонів у шарі Штерна міцел.

Проведено систематичне дослідження впливу добавок фонових електролітів на швидкість реакції приєднання гідроксид іону до трифенілметанових індикаторних барвників катіонного зарядного типу у присутності міцел. При додаванні індиферентних солей з різними аніонами до систем, які містять цвітеріонну ПАР і катіонні барвники (кристалічний фіолетовий, малахітовий зелений та бриліантовий зелений), відбувається зниження константи швидкості у відповідності до ліотропного ряду  $\text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ , що пояснено адсорбцією цих аніонів на поверхні міцел.

В результаті досліджень 3,3',5,5'-тетранітрофенол-сульфоталеїну зроблено висновок про доцільність його використання у якості аніонного зонду в міцелярних середовищах. Також вивчено кислотно-основні властивості 3,3',5,5'-тетранітрофенолсульфоталеїну і кінетичні характеристики його взаємодії з гідроксид-іоном. Відзначено, що в цій речовині вплив чотирьох нітрогруп в молекулі фенолсульфоталеїну призводить до збільшення швидкості реакції нуклеофільного приєднання гідроксид-іону, за рахунок збільшення позитивного заряду на центральному

атомі карбону барвника. Для 3,3',5,5'-тетранітрофенол-сульфоталеїну відбувається також суттєве прискорення реакції у мицелярних розчинах ЦТАБ, на відміну, наприклад, від бромфенолового синього.

**Результати дисертаційної роботи опубліковані у 6 фахових виданнях** рекомендованих ДАК України у вигляді наукових статей, а також зроблені доповіді на профільних конференціях різних рівнів (11 тез доповідей).

За структурою подана дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків та переліку використаних джерел (205 найменувань), містить 83 рисунка та 23 таблиці. Робота написана російською мовою і добре оформлена. Автореферат добре відображає зміст роботи.

#### **Практичне значення отриманих результатів:**

Проведені дослідження швидкості реакції трифенілметанових барвників з гідроксид-ионом в залежності від властивостей ПАР дають змогу прогнозувати зміни реакційної здатності в мицелярних середовищах, що корисно при «конструюванні» нових мицелярно-каталітичних систем.

Показано, що 3,3',5,5'-тетранітрофенолсульфоталеїн дуже чутливий до присутності води в мицелах, що дає підстави використовувати цей барвник як тест на слідові кількості води в органічних розчинниках.

Показано, що для впливу на перебіг мицелярних реакцій доцільно використовувати добавки фонових електролітів.

#### **Поряд з цим до роботи є зауваження і деякі питання:**

1. Обговорення експериментальних даних потребую не тільки посилань на відомі літературні аналоги, але й власних незалежних доказів, чого не завжди вистачає в роботі.

2. Чому для кінетичного аналізу вибрано саме рівняння Пішкевича, а не якісь інші. В порівнянні з експериментом, багато часу це б потребувало.

3. При аналізі електронних спектрів бажано розглядати весь спектральний діапазон, а не тільки видиму частину. Питання, чи є в спектрах барвників в присутності ПАР, як прояв рівноваг, ізобестичні точки?

4. Чому і для чого виміри рН проводили так складно (стор. 45)?

5. Що дає «сплайн-графіка» на мал. 3.6-3.10?

6. Коефіцієнти розподілу октанол-вода (стор. 60-61) кількісні характеристики, чи корелюють вони з константами швидкості?

7. Інтерпретація ІЧ-спектрів (стор. 139) потребує рішення коливальної задачі, кореляційних таблиць для цього недостатньо. Подібне актуально і для решти спектроскопічних результатів.

8) Реакції знебарвлення це біля-хімічний жаргон, бажано ним менш користуватись.

Зауваження суттєво не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи як досить об'ємного, цікавого, актуального дослідження.

**Висновок про відповідність дисертації вимогам Порядку.** Отже, можна дійти висновку, що дисертаційна робота «Міцелярні ефекти в кінетиці реакцій нуклеофільного приєднання до карбонієвих іонів трифенілметанових барвників», є завершеною науково-дослідною працею, у якій поставлена актуальна наукова задача – виявлення закономірностей впливу міцелярних розчинів ПАР різного типу та добавок індиферентних електролітів на швидкість реакції нуклеофільного приєднання гідроксид-іону до карбонієвих іонів трифенілметанових барвників різного зарядного типу.

За актуальністю теми, науковою новизною, достовірністю, обсягом та практичним значенням результатів і висновків дисертація «Міцелярні ефекти в кінетиці реакцій нуклеофільного приєднання до карбонієвих іонів трифенілметанових барвників», відповідає вимогам, які пред'являють до кандидатських дисертацій згідно з «Порядком присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, а її автор – РОЩИНА Катерина Володимирівна заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент

Головний науковий співробітник  
Інституту фізико-органічної хімії  
і вуглехімії імені Л. М. Литвиненка  
НАН України  
Доктор хімічних наук, професор



В. І. Рибаченко

Підпис В.І. Рибаченка

підтверджую

Вчений секретар Інституту фізико-  
органічної хімії і вуглехімії  
ім. Л.М. Литвиненка



*/Г.М. Тарасова/*

« 19 » серпня 20 15 р.

5